

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-298761

(43)Date of publication of application : 10.11.1998

(51)Int.Cl.

C23C 16/40
C01G 23/00
C01G 25/00
C30B 29/32
H01L 27/04
H01L 21/822

(21)Application number : 10-122469

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 01.05.1998

(72)Inventor : UCHIKAWA HIDEFUSA
MATSUNO SHIGERU
KINOUCHI SHINICHI
WATAI HISAO

(30)Priority

Priority number : 04252836 Priority date : 22.09.1992 Priority country : JP

(54) CVD RAW MATERIAL FOR TITANIUM OXIDE BASED DIELECTRIC THIN FILM, CVD RAW MATERIAL FOR TANTALUM OXIDE BASED DIELECTRIC THIN FILM, AND CAPACITOR FOR MEMORY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make it possible to synthesize a titanium oxide-based or tantalum oxide-based dielectric thin film of a capacitor having good performance with good reproducibility, by making a CVD raw material simultaneously vaporizable making multiple one into the state of one liq., furthermore, making the CVD raw-material capable of being stably carried to a reaction part and.

SOLUTION: Organic metal compounds of Ti and organic metallic compounds contg. Ba or Sr or organic metal compounds of Ta and organic metal compounds contg. at least one among Bi, Sr, Ba, Ti, La, Pb or Zr are melted in tetrahydrofuran, by which the raw material can stably be vaporized by heating at a temp. lower than heretofore by 30 to 100° C without being decomposed and can be carried. As the organic metal compounds, dipivaloylmethanate-based compounds are preferably used. As a result, stable titanium oxide-based or tantalum oxide-based dielectric thin film can be formed by a CVD method, and this dielectric thin film is used for a capacitor for a memory.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.05.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3095727

[Date of registration] 04.08.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

F I

H 0 1 L 21/822

(72) 発明者 渡井 久男

尼崎市塚口本町 8 丁目 1 番 1 号 三菱電機
株式会社材料デバイス研究所内

て、この条件に適合するものとして、本発明では金属のアセチルアセトナト、ジビバロイルメタナト、アルコキシド、ヘキサフルオロアセチルアセトナト、ペンタフルオロプロパノイルジビバロイルメタナト、シクロペンタジエニルおよびそれらの誘導体などを使用することができる。アルコキシドとしては、メトキシド、エトキシド、イソプロポキシドなどを使用することができる。これらのいずれを用いた場合にも、テトラヒドロフラン中に溶解して溶液原料とすることによって、前記の良好な経時安定効果および気化促進効果が発現することを実施例と同様の実験によって確めた。さらに、この場合にも金属原子がPb、Ti、Zrまたはアルカリ土類金属であれば、形成された誘電体膜のキャパシタとしての性能が優れることが明らかになった。また、La、Ta、Biの金属原子でも同様の性能が得られることが分かった。アルカリ土類金属としては、Sr、Baなどを使用することができる。

【0060】さらにタンタル酸化物系誘電体薄膜用のCVD原料としては、タンタル酸化物系膜を形成するTa以外の金属として上記金属のうちのBi、Sr、Ba、Ti、La、PbまたはZrの中から選ばれた少なくとも1つが用いられる。

【0061】ただし、実施例1～6において示したように有機金属化合物の金属元素が、Pb、Ti、Zrおよびアルカリ土類金属のうちから選ばれた少なくとも1種のものである場合に、本発明の効果が良好となり、形成されたキャパシタ膜が良好な性能を示すことを実験によって確認した。特に、金属原子がSrまたはBaおよびTiであり、しかもそれらのジビバロイルメタナト系化合物、特にSrまたはBaをジビバロイルメタナト系化合物とし、Tiをイソプロポキシドとした場合に、本発明の原料の経時的な安定化効果および良好な気化促進効果がより大きく発揮されることを確認した。

【0062】

【発明の効果】以上のように、Baを含む有機金属化合物またはSrを含む有機金属化合物とTiを含む有機金属化合物とをテトラヒドロフランを含む溶媒中に溶解してなる本発明のチタン酸化物系誘電体薄膜用CVD原料であれば、そして前記有機金属化合物として特にジビバロイルメタナト系の有機金属化合物を用いると、多数回の加熱気化によっても経時的に安定した堆積が得られ、かつ、低温での加熱での加熱で良好な気化による堆積量を得ることができ、しかもこの原料を用いてCVD法によって成膜したメモリー用キャパシタ膜が良好な性能を有するという効果がある。

【0063】また、前記CVD原料を、Tiを含む液体状の有機金属化合物、特にTiイソプロポキシドと、Baを含む有機金属化合物またはSrを含む有機金属化合

物をテトラヒドロフランを含む溶媒中に溶解してなる溶液とから構成すると、多数回の加熱によっても良好な経時安定気化効果および低温加熱によっても気化促進効果が発現し、CVD法によって形成された誘電体膜のキャパシタとしての性能においてより優れたものが得られると共に、原料を有効に利用でき一定品質のものを安価に得ることができる。

【0064】前記有機金属化合物をそれぞれ単独にテトラヒドロフランを含む溶媒中に溶解してなる2種の溶液から構成するときも、多数回の加熱によっても良好な経時安定気化効果および低温加熱によっても気化促進効果が発現し、CVD法によって形成された誘電体膜のキャパシタとしての性能においてより優れたものが得られる。

【0065】前記有機金属化合物として、Ba、SrまたはTiのアセチルアセトナト、ジビバロイルメタナト、アルコキシド、ヘキサフルオロアセチルアセトナト、ペンタフルオロプロパノイルジビバロイルメタナト、シクロペンタジエニルまたはそれらの誘導体のうち少なくとも1種のものを用いると、多数回の加熱によっても良好な経時安定気化効果および低温加熱によっても気化促進効果が発現し、CVD法によって形成された誘電体膜のキャパシタとしての性能において品質の安定したものが得られる。

【0066】さらに、Bi、Sr、Ba、Ti、La、PbまたはZrの中から選ばれた少なくとも1つの有機金属化合物とTaを含む有機金属化合物とをテトラヒドロフランを含む溶媒中に溶解してなる本発明のタンタル酸化物系誘電体薄膜用CVD原料であれば、特に前記有機金属化合物として金属のアセチルアセトナト、ジビバロイルメタナト、アルコキシド、ヘキサフルオロアセチルアセトナト、ペンタフルオロプロパノイルジビバロイルメタナト、シクロペンタジエニルまたはそれらの誘導体のうち少なくとも1種のものを用いると、または前記有機金属化合物としてジビバロイルメタナト系の有機金属化合物を用いると、多数回の加熱気化によっても経時的に安定した堆積が得られ、かつ、低温での加熱での加熱で良好な気化による堆積量を得ることができ、しかもこの原料を用いてCVD法によって成膜したメモリー用キャパシタ膜が良好な性能を有するという効果がある。

【0067】前記有機金属化合物をそれぞれ単独にテトラヒドロフランを含む溶媒中に溶解してなる複数の溶液から構成するときも、多数回の加熱によっても良好な経時安定気化効果および低温加熱によっても気化促進効果が発現し、CVD法によって形成された誘電体膜のキャパシタとしての性能においてより優れたものが得られる。

保持した。前記二つのサンプルのキャパシタとしての特性を表11に示す。

表

*【0052】

*【表11】

11

	換 算 膜 厚 (nm)	比 誘 電 率	リーク電流密度 (A/cm ²)
本 発 明	0.44	390	4.5×10^{-8}
従 来 例	1.27	375	9.0×10^{-7}

【0053】表11から明らかなように、実施例3、4および5の場合と同様に、本発明の原料を用いて形成した酸化物系誘電体を用いたキャパシタ膜は、従来の原料によるものよりも低温加熱であるにもかかわらず、薄い膜で比誘電率、リーク電流密度ともはるかに良好である。また、実施例1と同様にそれぞれ同一の成膜条件で連続して10回の成膜を実施し、膜の作製再現性について調査したところ、本発明によるキャパシタ膜は比誘電率およびリーク電流密度が共に±5%以下と大きなばらつきは見られず、従来例による膜の±50%程度のばらつきと比較して再現性が良好であることが判明した。

【0054】また、前記で用いた3種の有機金属化合物すべてをテトラヒドロフラン中に溶質全体の濃度が0.8モル% (Sr、Ba、Tiの原子比が1:1:2) となるように溶解し、一液の本発明のCVD原料を製造した。この溶液を用い、前記と同様にチタン酸バリウムストロンチウム系酸化物誘電体の成膜を行い、そのキャパシタ性能を評価した。その結果、表11とほぼ同等の良好な特性を有することが判明した。

【0055】実施例3、4および5において、従来の原料有機金属化合物による酸化物系誘電体膜のキャパシタ性能が良好でない最大の理由は、原料化合物が加熱によって気化し難く、かつ、比較的高い温度で加熱したために原料化合物の分解が生じ、反応部まで安定に輸送され難かったことに起因すると考えられる。すなわち、これら従来の原料によるサンプルのメモリー用キャパシタ膜としての特性が良好でない主な原因は、各原料の不安定輸送に起因する成膜中における組成に不均質が生じるためと推定される。

【0056】本発明の原料を用い、実施例1～5と同様の検討により、PLZT、チタン酸バリウム、酸化タンタル、チタン酸鉛、チタン酸ビスマスなどの誘電体材料の薄膜合成をそれらの膜を構成する元素の原料を用いて多数回行った。その結果、いずれの場合にも前記各実施例と同様に、本発明の原料によれば従来の原料によるよりも良好なキャパシタ性能を有する誘電体膜を再現性良く製造できることが判明した。

【0057】従来からの有機金属化合物を溶解させるために本発明で用いる溶剤に関し、実施例1、2と同様の検討により各種のものを調査したところ、本発明で用い

るテトラヒドロフランのような低温での加熱による気化性向上効果ならびに多数回使用による材料の安定化効果ならびに安定な気化効果は現れなかった。したがって本発明では、有機金属化合物を溶解させる有機溶剤として、テトラヒドロフランを使用する必要がある。本発明における有機溶媒としては、テトラヒドロフランを90重量%以上含む溶媒であればよく、好ましくはテトラヒドロフランを95重量%以上含む溶媒、さらに好ましくはテトラヒドロフラン単独の溶媒が最も好ましい。テトラヒドロフランが90重量%未満になると所望の加熱気化性や経時安定性が得られ難くなる。混合される溶媒としては、テトラヒドロフランと相溶性のある溶媒であればよく、たとえばメタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類、アセトン、ジメチルケトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ベンゼンなどを採用することができる。テトラヒドロフランの作用機構の詳細については現在のところ明らかでないが、いろいろな実験検討結果から、有機金属化合物に付加して何らかの結合を形成し、結果的に気化性の優れた付加物を形成するものと推定される。

【0058】さらに、本発明では実施例1、3のように単一の有機金属化合物をテトラヒドロフラン中に溶解してもよく、また実施例2、4、5のように多元の有機金属化合物を一時に溶解して一液の溶液とすることもできる。実施例6では両方の形態が同一の効果を奏することが示されている。この際に、有機金属化合物のテトラヒドロフラン中における濃度は物質によって溶解度が異なるため一律に規定することができないが、概ね0.001～10モル%の範囲で任意に選定することができる。このようにすると、いずれの場合にも実施例で示したように原料の気化促進効果が現れる。濃度の推奨値としては、実施例で示したように0.1～1モル%程度が適当であるが、この範囲から外れても不都合は無い。

【0059】また、本発明で用いられる原料化合物としては、広くメモリー用キャパシタに用いられる誘電体酸化物の有機金属化合物を使用できることを前記の各実施例と同様の種々の実験によって確認した。ただし、実施例で用いたような金属原子が酸素原子を介して有機基と結合した化合物の場合に、前記のテトラヒドロフランの効果がより良好に発揮されることを確めた。したがっ

と同様の理由により、SrおよびTi原料の加熱温度はそれぞれ本発明の場合よりも高い約285℃、280℃に保持した。本発明と従来例の二つのサンプルのキャパシタと *

*しての特性を表9に示す。

【0044】

【表9】

9

	換 算 膜 厚 (nm)	比 誘 電 率	リーク電流密度 (A/cm ²)
本 発 明	0.65	410	1.0×10^{-8}
従 来 例	0.83	320	6.0×10^{-7}

【0045】表9から明らかなように、実施例3および4の場合と同様に、本発明の原料を用いて形成した酸化物系誘電体を用いたキャパシタ膜は、従来の原料によるものよりも低温加熱であるにもかかわらず、薄い膜で比誘電率、リーク電流密度ともはるかに良好である。また、実施例1と同様にそれぞれ同一の成膜条件で連続して10回の成膜を実施し、膜の作製再現性について調査したところ、本発明によるキャパシタ膜は比誘電率およびリーク電流密度が共に±5%以下と大きなばらつきは見られず、従来例による膜の±50%程度のばらつきと比較して再現性が良好であることが判明した。

【0046】また、前記で用いた3種の有機金属化合物のうち、SrジビバロイルメタナトおよびTiジビバロイルメタナトの2種をテトラヒドロフラン中に溶質全体 ※

※の濃度が0.1モル% (SrとTiの原子比が1:1) となるように溶解した溶液、およびBaジビバロイルメタナトおよびTiジビバロイルメタナトの2種をテトラヒドロフラン中に溶質全体の濃度が0.2モル% (BaとTiの原子比が1:1) となるように溶解した溶液をそれぞれ調製し、前述のSr_{0.5}Ba_{0.5}TiO₃と同じ条件で、SrTiO₃およびBaTiO₃の酸化物誘電体膜をそれぞれ50nmの膜厚で成膜した。

【0047】比較のため、テトラヒドロフランへの溶解を行わない従来の有機金属化合物を用いて、前述と同様の条件で成膜し、それぞれのキャパシタとしての特性を表10に示す。

【0048】

【表10】

10

	換 算 膜 厚 (nm)	比 誘 電 率	リーク電流密度 (A/cm ²)
本 発 明 (SrTiO ₃)	0.79	240	1.3×10^{-8}
従 来 例 (SrTiO ₃)	0.95	200	9.0×10^{-7}
本 発 明 (BaTiO ₃)	0.97	195	2.2×10^{-8}
従 来 例 (BaTiO ₃)	1.19	160	1.0×10^{-6}

【0049】表10から明らかなように、実施例3および4の場合と同様に、本発明の原料を用いて形成した酸化物系誘電体を用いたキャパシタ膜は、従来の原料によるものよりも低温加熱であるにもかかわらず、薄い膜で比誘電率、リーク電流密度ともはるかに良好である。また、実施例1と同様にそれぞれ同一の成膜条件で連続して10回の成膜を実施し、膜の作製再現性について調査したところ、本発明によるキャパシタ膜は比誘電率およびリーク電流密度が共に±5%以下と大きなばらつきは見られず、従来例による膜の±50%程度のばらつきと比較して再現性が良好であることが判明した。

【0050】[実施例6] 実施例1と同一のCVD装置を用い、Srジビバロイルメタナト、BaジビバロイルメタナトおよびTiイソプロポキシドの有機金属化合物を用い、チタン酸バリウムストロンチウム系酸化物誘電

体の成膜を試みた。この際、SrおよびBaは、前記の有機金属化合物をテトラヒドロフランに0.35モル%の濃度でそれぞれ溶解して本発明の2種の原料とした。これをキャリアガスであるアルゴンガスでバブリングして気化器内に送り込み、それぞれ約210℃に加熱しながら気化させて反応炉へ輸送した。Tiイソプロポキシドは液体状の原料化合物であるため、約180℃に加熱してそのまま気化させた。基板として、酸化マグネシウムを用い、基板温度を約655℃に設定し、45nmの膜厚を有する酸化物誘電体膜の成膜を行った。

【0051】比較のため、テトラヒドロフランへの溶解を行わない従来の原料有機金属化合物を用いて成膜を行った。この場合の膜厚は125nmであった。ただし、実施例3と同様の理由により、SrおよびTi原料の加熱温度はそれぞれ本発明の場合よりも高い約235℃、255℃に

後酸素気流中で室温まで自然放冷を行って約50nmの厚さの膜を得た。この膜についても同様に、膜質およびキャパシタとしての性能評価を行った。これらの結果を表7 * 表

*に示す。

【0036】

【表7】

7

	換 算 膜 厚 (nm)	比誘電率	リーク電流密度 (A/cm ²)
本 発 明	0.83	230	1.2×10^{-8}
従 来 例	0.91	210	8.0×10^{-7}

【0037】表7から明らかなように、本発明のCVD原料を用いれば、従来の原料有機金属化合物の場合より低温加熱によっても性能の良好なメモリー用キャパシタ膜をCVD法によって成膜することができる。特に従来の原料による膜と比べると、ほぼ同じ膜厚でしかもリーク電流を1桁以上低くすることができた。また、それぞれ前記と同一の合成条件で連続して10回の成膜を実施し、膜の作製再現性について調査したところ、本発明のCVD原料による膜は比誘電率およびリーク電流密度が共に±5%以下と大きなばらつきは見られず、再現性が良好であることが判明した。これに対して、従来法によるキャパシタ膜は比誘電率およびリーク電流密度が共に表7の値に対して±50%程度と非常に大きなばらつきが見られた。

【0038】【実施例4】実施例1と同一のCVD装置を用い、Pbジビバロイルメタナト、ZrジビバロイルメタナトおよびTiジビバロイルメタナトを原料化合物として用い、Pb、Zr、Tiの各金属原子比を2.2：※

表

※1：1とし、これらをすべてテトラヒドロフランに溶質全体として0.55モル%の濃度になるように溶解した。本発明の原料をアルゴンガスでバブリングしながら気化器に送り込み、約200℃で加熱気化させたCVD反応炉へ輸送した。基板として、酸化マグネシウムを用い、基板温度を約640℃に設定した。この様にして、本発明の材料を用いてPZT系酸化物誘電体膜の成膜を行った。形成された膜の膜厚は89nmであった。

【0039】比較のため、テトラヒドロフランに溶解しない従来の固体原料有機金属化合物を使用した成膜も行った。ただし、実施例3と同様の理由により、各原料の設定温度はそれぞれ本発明の原料の場合よりも高い約250℃、230℃、210℃に保持した。この場合の膜厚は150nmであった。前記二つのサンプルのキャパシタとしての特性を表8に示す。

【0040】

【表8】

8

	換 算 膜 厚 (nm)	比誘電率	リーク電流密度 (A/cm ²)
本 発 明	0.39	860	4.0×10^{-8}
従 来 例	0.72	790	3.2×10^{-7}

【0041】表8から明らかなように、実施例3の場合と同様に、本発明の原料による酸化物系誘電体を用いたキャパシタ膜は、従来の原料によるものよりも低温加熱であるにもかかわらず、薄い膜で比誘電率、リーク電流密度ともはるかに良好である。また、実施例3と同様にそれぞれ同一の成膜条件で連続して10回の成膜を実施し、成膜の再現性について調査したところ、本発明の原料によるキャパシタ膜は比誘電率およびリーク電流密度が共に±5%以下と大きなばらつきは見られず、従来例による膜の±50%程度のばらつきと比較して再現性が良好であることが判明した。

【0042】【実施例5】実施例1と同一のCVD装置を用い、Srジビバロイルメタナト、Baジビバロイル

メタナトおよびTiジビバロイルメタナトの有機金属化合物を用い、チタン酸バリウムストロンチウム系酸化物誘電体の成膜を試みた。前記3種の有機金属化合物すべてをテトラヒドロフラン中に溶質全体の濃度が0.08モル% (Sr、Ba、Tiの原子比が0.5：0.5：1.0) となるように溶解し、一液の本発明のCVD原料を調製した。この溶液を約215℃に加熱してそのまま気化させた。基板として酸化マグネシウムを用い、基板温度を約675℃に設定し、30nmの膜厚を有するSr_{0.5}Ba_{0.5}TiO₃の酸化物誘電体膜の成膜を行った。

【0043】比較のため、テトラヒドロフランへの溶解を行わない従来の有機金属化合物を用いて成膜を行った。この場合の膜厚は70nmであった。ただし、実施例3

数による白金基板上へのP Z T系誘電体酸化物の堆積量および180～240℃の範囲で20℃ごとの気化温度における同一基板へのそれらの堆積量を求めた。いずれも堆積物がP Z T系酸化物膜であることをX線回折によって確認した。

【0030】比較のため、前記と同一の装置および成膜条件を用いてテトラヒドロフランの代わりにメタノールもしくはアセトンに同一の有機金属化合物を同一濃度で*

表

5

P Z T 原料の気化回数による酸化物の堆積量 (mg/cm²)

	1 回目	2 回目	5 回目	10 回目
固体原料のみ (従来)	0.31	0.29	0.24	0.21
メタノール溶液	0.32	0.30	0.23	0.20
アセトン溶液	0.33	0.29	0.24	0.21
THF 溶液 (本発明)	4.29	4.32	4.26	4.28

【0032】

表

20

【表6】

6

P Z T 原料の加熱温度による酸化物の堆積量 (mg/cm²)

	180℃	200℃	220℃	240℃
固体原料のみ (従来)	0.22	0.31	0.46	0.66
メタノール溶液	0.22	0.32	0.49	0.63
アセトン溶液	0.24	0.33	0.48	0.67
THF 溶液 (本発明)	3.35	4.29	5.68	7.63

【0033】表5から明らかなように、本発明の原料を用いた場合には、従来原料ならびにメタノール溶液およびアセトン溶液の場合と比較して1回目の気化で10倍以上の酸化物誘電体膜の堆積が得られた。しかも、本発明の原料では実施例1と同様に連続気化を行っても非常に安定した堆積量が得られたのに対して、他の原料では気化回数を2回以上重ねるに伴ない酸化物膜の堆積量が大幅に低下してしまい、15回以上気化回数を繰り返すと全く気化が生じないために堆積量がゼロになってしまった。また、表6から明らかなように、いずれの温度においても本発明のC V D原料を使用すると、その良好な気化性のために他の材料と比較してはるかに優れたP Z T系酸化物膜の堆積量が得られた。

【0034】[実施例3] 三元の原料加熱系統を有する通常のホットウォールタイプのC V D装置を用い、チタン酸ストロンチウム系酸化物誘電体膜であるS r T i O₃を酸化マグネシウム基板上に合成してメモリー用キャパシタとしての特性を評価する実験を行った。原料化合物としては、S r アセチルアセトナトを0.2モル%の濃

40

*溶解した溶液を用い、また有機溶剤を使用しない固体の原料有機金属化合物をそのままC V D法に供し、P Z T系誘電体酸化物の白金基板上への堆積量を前記と同様に求めて比較した。これらの結果を表5および表6に示す。

【0031】

【表5】

度でテトラヒドロフランに溶解して本発明のC V D原料とし、T iについてはT i イソプロポキシドを原料化合物に用いた。成膜条件としては、キャリアガスであるアルゴンで各C V D原料をバブリングして気化器に送り込み、気化温度としてS r を195℃、T i を190℃に設定した。反応ガスは酸素で、反応部 (炉) 内圧力は8 Torr、基板温度は約690℃に保持して約10分間反応を行った。反応後、酸素気流中で室温まで自然放冷を行ったところ、膜厚約50nmの本発明による酸化物誘電体膜が得られた。X線回折により結晶性を調査し、キャパシタ特性として誘電率および直流電圧1.65V印加時のリーク電流密度を測定した。

【0035】比較のため、従来の原料有機金属化合物であるS r アセチルアセトナトおよびT i イソプロポキシドを用い、成膜条件を前記と同一にして同一C V D装置を使用し、同一組成の酸化物系誘電体膜の成膜を行った。しかし、特にS r について十分な気化が得られなかったため、気化温度を280℃に上げて組成を合わせ、成膜を行った。本発明の原料を用いた場合と同様に、反応

50

表 2

有機Sr化合物の加熱温度によるSr酸化物の堆積量 (mg/cm²)

	180℃	200℃	220℃	240℃
固体原料のみ(従来)	0.02	0.05	0.11	0.24
メタノール溶液	0.01	0.06	0.12	0.23
アセトン溶液	0.02	0.05	0.12	0.21
THF溶液(本発明)	1.08	1.59	2.30	3.85

【0025】

【表3】

表 3

有機Ba化合物の気化回数によるBa酸化物の堆積量 (mg/cm²)

	1回目	2回目	5回目	10回目
固体原料のみ(従来)	0.10	0.08	0.03	0.01
メタノール溶液	0.11	0.09	0.03	0.02
アセトン溶液	0.09	0.10	0.06	0.01
THF溶液(本発明)	2.51	2.49	2.52	2.52

【0026】

【表4】

表 4

有機Ba化合物の加熱温度によるBa酸化物の堆積量 (mg/cm²)

	180℃	200℃	220℃	240℃
固体原料のみ(従来)	0.02	0.05	0.10	0.19
メタノール溶液	0.01	0.06	0.11	0.22
アセトン溶液	0.02	0.05	0.09	0.19
THF溶液(本発明)	0.09	1.63	2.51	5.67

【0027】表1および表3から明らかなように、本発明のCVD原料を用いた場合には、従来の固体原料有機金属化合物およびメタノール溶液、アセトン溶液の場合と比較して同一加熱温度での1回目の気化で20倍以上の酸化物膜の堆積が得られた。しかも、本発明の原料では連続気化による成膜による成膜を行っても安定した堆積量が得られたのに対して、他の原料では気化回数を重ねるに従って酸化物膜の堆積量が大幅に低下してしまった。また、表2および表4から明らかなように、いずれの温度においても本発明の原料を使用すると、その良好な気化性のために他のものと比較してはるかに優れた酸化物膜の堆積量が得られた。

【0028】さらに、表1および表3と同様の条件で10回を超える連続気化による堆積量を調査した。その結果、従来の固体原料有機化合物ならびにメタノール溶

液、アセトン溶液の場合には、15回程度の加熱によって原料の気化による堆積が全く生じなくなった。これに対して、本発明の原料を用いた場合には、繰返し20回以上の成膜を行ってもCVD原料の気化による酸化物の堆積量は第1回目と全く変動が無く、この状態は材料がすべて無くなってしまいうまで同様であった。

【0029】【実施例2】実施例1と同様のCVD装置を用い、Pbジピバロイルメタナト、ZrジピバロイルメタナトおよびTiジピバロイルメタナトを原料化合物として用い、これらをテトラヒドロフラン中に溶解させて本発明の材料溶液とした。この際に、原料化合物の各金属原子の原子比をPb:Zr:Ti=2.2:1:1とし、濃度は溶質全体で0.4モル%に調製した。つぎに、実施例1の場合と同様に本発明の気化性を調査する実験を行った。すなわち、200℃加熱時における連続気化回

ニルまたはそれらの誘導体の1種または2種以上であることが好ましい。

【0013】さらに、前記有機金属化合物は、金属のジピバロイルメタナト系化合物であることが好ましい。

【0014】また、Tiを含む液体状の有機金属化合物がTiイソプロポキシドであるのが好ましい。

【0015】本発明はまた、Bi、Sr、Ba、Ti、La、PbまたはZrの中から選ばれた少なくとも1つの有機金属化合物と、Taを含む有機金属化合物とをテトラヒドロフランを含む溶媒中に溶解してなるタンタル酸化物系誘電体薄膜用CVD原料に関する。

【0016】該タンタル酸化物系誘電体薄膜用CVD原料は、有機金属化合物がそれぞれ単独にテトラヒドロフランを含む溶媒中に溶解してなる複数の溶液から構成される形態をとることができる。

【0017】また前記有機金属化合物は、金属のアセチルアセトナト、ジピバロイルメタナト、アルコキシド、ヘキサフルオロアセチルアセトナト、ペンタフルオロプロパノイルピバロイルメタナト、シクロペンタジエニルまたはそれらの誘導体の1種または2種以上であることが好ましい。

【0018】さらに前記有機金属化合物は、ジピバロイルメタナト系化合物であることが好ましい。

【0019】また、本発明のメモリー用キャパシタは、前記チタン酸化物系またはタンタル酸化物系誘電体薄膜用CVD原料を用いてCVD法により成膜させることによりメモリー用キャパシタとして誘電体膜が形成されているものである。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明において用いられるテトラヒドロフランは、沸点が低く多種の有機金属化合物を良好に溶解することができる。この溶解能力については、テトラヒドロフランが比較的大きな誘電率を有すること

＊

表

＊などの性質に起因していると考えられる。有機金属を溶解した溶液は、原料化合物である有機金属化合物そのものの気化温度よりも低温での加熱によっても良好な気化性を示し、原料化合物が分解することなく安定に反応部へ送り込まれる働きをなすものと考えられる。さらに、本発明の同一原料を多数回使用することによっても、気化性が全く低下しないことから、テトラヒドロフランは有機金属化合物と何らかの結合を形成することによりその経時劣化を防止して長期安定性を保持する役目をなすものと推察される。

【0021】

【実施例】

【実施例1】通常のホットウォールタイプのCVD装置を用い、本発明の原料の気化性を調査する実験を行った。原料化合物としては、特に気化性および安定性が良くないSrとBaについて、それらのアセチルアセトナトをそれぞれ用い、これらをテトラヒドロフラン中に0.3モル%の濃度で溶解した2種の溶液を調製した。それらの220℃加熱時における連続気化回数による酸化マグネシウム基板上へのストロンチウム酸化物ならびにバリウム酸化物の堆積量および180～240℃の範囲での20℃ごとの気化温度における同一基板へのそれらの堆積量を重量法で求めた。いずれも堆積物がSrまたはBaの酸化物の膜であることをX線回折によって確認した。

【0022】比較のため、前記と同一の装置および成膜条件を用いてテトラヒドロフランの代わりにメタノールもしくはアセトンに同一の原料化合物を溶解した溶液を用いた。また有機溶剤を使用しない固体の原料有機金属化合物をそのままCVD法に供し、SrおよびBaの酸化物の酸化マグネシウム基板上への堆積量を前記と同様に求めて比較した。これらの結果を表1～表4に示す。

【0023】

【表1】

1

有機Sr化合物の気化回数によるSr酸化物の堆積量 (mg/cm²)

	1回目	2回目	5回目	10回目
固体原料のみ(従来)	0.11	0.08	0.05	0.01
メタノール溶液	0.12	0.09	0.04	0.03
アセトン溶液	0.12	0.10	0.06	0.01
THF溶液(本発明)	2.30	2.32	2.31	2.29

【0024】

【表2】

ず、たとえば第52回応用物理学会学術講演会予稿集講演番号9a-P-6にあるように、CVD法が盛んに検討されており、前記のような原料の不安定性のため、極端な場合には原料を使い捨てにして成膜せざるを得ないという事態も生じている。したがって、前記の原料に起因する欠点のために、性能が良好、かつ、作製の再現性がよい誘電体薄膜を製造する技術は確立されていない現状にある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 前述のように、従来のCVD法による酸化物系誘電体膜の製造においては、CVD原料の安定性および気化性不良に伴い、低温での加熱によってCVD反応部へCVD原料を安定に輸送することは不可能であった。そのため、組成制御を行い難く、良好な特性を有する誘電体膜の安定合成ができないという大きな問題があった。さらに、CVD原料の気化効率を上げるために高い温度で加熱すると、原料が熱分解しながら輸送されてしまい、膜の結晶性不良や組成ズレが不可避であった。そればかりか、前記のように原料を使い捨てにしなければならないという不都合も起こっていた。また、従来の方法では気化速度を抑えて合成

(反応)時間を長くした場合には、原料の安定性が経時的に劣化して徐々に気化性が低下してくるために、形成された膜の厚さ方向の組成が不均質になってリーク電流が増大することが避けられなかった。そのため、多数回または長時間使用しても安定な気化が得られ、かつ、低温加熱でも良好な気化性を有するCVD原料の開発が強く望まれているが、これに関しては未だ進展はない現状にある。

【0005】本発明の酸化物系誘電体薄膜用CVD原料は、これまでのCVD法において用いられていた従来の原料の欠点を解消するためになされたものであり、これらを一液状にして同時に又は別々に気化させることができ、かつ、安定に反応部へ輸送することができ、これに伴って良好な性能を有するメモリー用キャパシタのための誘電体薄膜を再現性良く合成することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記のような従来のCVD法において多用されている固体状DPM化合物などの気化性について詳細に検討を加えた結果、これらの化合物のうち特にBaやSrなどのアルカリ土類金属ならびにPbやTiなどの固体状化合物の経時安定性および気化性が良好でないことを見出した。したがって、これらの金属の酸化物を主成分とする酸化物系誘電体膜をCVD法によって成膜する場合、特に多元系のものでは目的とする組成に制御することが難しくなったり、連続して成膜を行えなくなることが避けられないことが分かった。そこで本発明者らは、これらの化合物を長時間安定に存在させることができるテトラヒドロ

フランを主成分とする溶媒中に溶解させて一つの溶液とし、これを熱分解することなく比較的低温で加熱気化させることにより、組成の制御性が向上し、所望の特性を有する前記誘電体膜が連続して再現性よく成膜できることを見出し、本発明を完成するに至った。特に本発明者らは本発明において、多成分系の酸化物系誘電体薄膜の成膜において、本発明の液体状原料を用いることにより、連続して成膜した場合の成膜再現性が顕著に向上するために、本発明の原料を用いた誘電体膜をメモリー用キャパシタに用いると、その性能が従来のものよりも飛躍的に向上することを見出したものである。

【0007】また、本発明者らは、テトラヒドロフラン以外の多種の有機溶媒についても、この固体状有機金属化合物からなる誘電体薄膜合成用原料に対する溶解能力および溶液の気化性ならびに長期安定性に関して詳細に調査した。その結果、固体状原料を良好に溶解できる溶媒は多数存在したが、テトラヒドロフランのように誘電体膜用原料化合物である有機金属化合物を溶解して溶液とした場合に、良好な加熱気化性および経時的な安定性を有するものを他に見出すことはできなかった。

【0008】かかるCVD原料は、多成分の酸化物系誘電体薄膜合成用のものであり、Baを含む有機金属化合物もしくはSrを含む有機金属化合物とTiを含む有機金属化合物とからなるか、またはBi、Sr、Ba、Ti、La、PbもしくはZrの中から選ばれた少なくとも1つの有機金属化合物とTaを含む有機金属化合物とからなり、テトラヒドロフラン中に少なくとも1種の有機金属化合物が溶解されている液体原料であって、加熱によって安定で再現性が良い気化状態を得ることができるとともに、特に従来全く実現不可能であった同一原料を多数回使用することによっても、気化性の低下が全く生じなくしたものである。

【0009】すなわち本発明は、Baを含む有機金属化合物またはSrを含む有機金属化合物とTiを含む有機金属化合物とをテトラヒドロフランを含む溶媒中に溶解してなるチタン酸化物系誘電体薄膜用CVD原料に関する。

【0010】また本発明は、Tiを含む液体状の有機金属化合物と、Baを含む有機金属化合物またはSrを含む有機金属化合物とをテトラヒドロフランを含む溶媒中に溶解してなる溶液とから構成されるチタン酸化物系誘電体薄膜用CVD原料に関する。

【0011】該チタン酸化物系誘電体薄膜用CVD原料は、有機金属化合物をそれぞれ単独にテトラヒドロフランを含む溶媒中に溶解してなる2種の溶液から構成される形態をとることができる。

【0012】また、前記有機金属化合物は、金属のアセチルアセトナト、ジピバロイルメタナト、アルコキシド、ヘキサフルオロアセチルアセトナト、ペンタフルオロプロパノイルピバロイルメタナト、シクロペンタジエ

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Baを含む有機金属化合物またはSrを含む有機金属化合物とTiを含む有機金属化合物とをテトラヒドロフランを含む溶媒中に溶解してなるチタン酸化物系誘電体薄膜用CVD原料。

【請求項2】 Tiを含む液体状の有機金属化合物と、Baを含む有機金属化合物またはSrを含む有機金属化合物とをテトラヒドロフランを含む溶媒中に溶解してなる溶液とから構成されるチタン酸化物系誘電体薄膜用CVD原料。

【請求項3】 有機金属化合物がそれぞれ単独にテトラヒドロフランを含む溶媒中に溶解してなる2種の溶液から構成されることを特徴とする請求項1または2に記載のチタン酸化物系誘電体薄膜用CVD原料。

【請求項4】 有機金属化合物が金属のアセチルアセトナト、ジビバロイルメタナト、アルコキシド、ヘキサフルオロアセチルアセトナト、ペンタフルオロプロパノイルジビバロイルメタナト、シクロペンタジエニルまたはそれらの誘導体の1種または2種以上であることを特徴とする請求項1または2に記載のチタン酸化物系誘電体薄膜用CVD原料。

【請求項5】 有機金属化合物がジビバロイルメタナト系化合物であることを特徴とする請求項1に記載のチタン酸化物系誘電体薄膜用CVD原料。

【請求項6】 Tiを含む液体状の有機金属化合物がTiイソプロポキシドであることを特徴とする請求項2に記載のチタン酸化物系誘電体薄膜用CVD原料。

【請求項7】 Bi、Sr、Ba、Ti、La、PbまたはZrの中から選ばれた少なくとも1つの有機金属化合物と、Taを含む有機金属化合物とをテトラヒドロフランを含む溶媒中に溶解してなるタンタル酸化物系誘電体薄膜用CVD原料。

【請求項8】 有機金属化合物がそれぞれ単独にテトラヒドロフランを含む溶媒中に溶解してなる複数の溶液から構成されることを特徴とする請求項7に記載のタンタル酸化物系誘電体薄膜用CVD原料。

【請求項9】 有機金属化合物が金属のアセチルアセトナト、ジビバロイルメタナト、アルコキシド、ヘキサフルオロアセチルアセトナト、ペンタフルオロプロパノイルジビバロイルメタナト、シクロペンタジエニルまたはそれらの誘導体の1種または2種以上であることを特徴とする請求項7に記載のタンタル酸化物系誘電体薄膜用CVD原料。

【請求項10】 有機金属化合物がジビバロイルメタナト系化合物であることを特徴とする請求項7に記載のタンタル酸化物系誘電体薄膜用CVD原料。

【請求項11】 請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9または10のいずれかに記載の誘電体薄膜用CVD原料を用い、該原料を用いてCVD法により成膜された誘電体膜から形成されるメモリー用キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、DRAMなどの誘電体メモリー、誘電体フィルターなどに用いられる酸化物系誘電体薄膜、特にチタン酸化物系誘電体薄膜またはタンタル酸化物系誘電体薄膜を形成するためのCVD（化学気相堆積）用原料およびその原料を用いたメモリー用キャパシタに関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体におけるメモリーデバイスの高集積化が急速に進んでいる。たとえば、ダイナミックランダムアクセスメモリー（DRAM）では、3年間にビット数が4倍という急激なペースで高集積化が進んできた。これはデバイス的高速化、低消費電力化、低コスト化などの目的のためである。しかし、いかに集積度が向上しても、DRAMの構成要素であるキャパシタは、一定の容量を持たなくてはならない。このため、キャパシタ材料の膜厚を薄くする必要があり、それまで用いられていたSiO₂では薄膜化の限界が生じてきた。そこで材料を変更して誘電率を上げることができれば、薄膜化と同様に容量を確保することができると、高誘電率の誘電体材料をメモリーデバイス用キャパシタの誘電体膜として利用するための研究が最近注目を集めている。

【0003】このようなメモリー用キャパシタ材料に要求される性能としては、前述のように高誘電率を有する薄膜であること、およびリーク電流が小さいことが最も重要である。すなわち、高誘電率材料を用いる限りにおいては、できる限り薄い膜で、かつ、リーク電流を最小にする必要がある。大まかな開発目標としては、一般的にSiO₂換算膜厚で1nm以下、および1.65V印加時のリーク電流密度として10⁻⁸A/cm²オーダー以下が望ましいとされている。また、段差のあるDRAMのキャパシタ用電極上に薄膜として形成するためには、複雑な形状の物体への付き周り性が良好なCVD法による成膜が可能なのが、プロセス上非常に有利である。このような観点から、酸化タンタル、チタン酸ジルコン酸鉛（PZT）、チタン酸ジルコン酸ランタン鉛（PLZT）、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウムなどの酸化物系誘電体材料が各種成膜法を用いて検討されている。しかし、CVD法によって成膜することが最も有利であるにもかかわらず、現在CVD用原料として安定で良好な気化特性を有するものが存在しないことが大きな問題となっている。これは、主としてCVD用原料として多用されているβ-ジケトン系のジビバロイルメタン（DPM）化合物の加熱による気化特性が良好でないことによるものである。この点はたとえば第52回応用物理学会学術講演会予稿集講演番号9a-P-11などで指摘されており、金属のDPM化合物の本質的な不安定性に起因する欠点であると考えられる。それにもかかわら

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-298761

(43)公開日 平成10年(1998)11月10日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 2 3 C 16/40		C 2 3 C 16/40	
C 0 1 G 23/00		C 0 1 G 23/00	C
	25/00		25/00
C 3 0 B 29/32		C 3 0 B 29/32	D
H 0 1 L 27/04		H 0 1 L 27/04	C
審査請求 有 請求項の数11 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願平10-122469	(71)出願人	000006013
(62)分割の表示	特願平5-184904の分割		三菱電機株式会社
(22)出願日	平成5年(1993)7月27日		東京都千代田区丸の内二丁目2番3号
(31)優先権主張番号	特願平4-252836	(72)発明者	内川 英興
(32)優先日	平4(1992)9月22日		尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機
(33)優先権主張国	日本 (J P)		株式会社材料デバイス研究所内
		(72)発明者	松野 繁
			尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機
			株式会社材料デバイス研究所内
		(72)発明者	木ノ内 伸一
			尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機
			株式会社材料デバイス研究所内
		(74)代理人	弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 チタン酸化物系誘電体薄膜用CVD原料、タンタル酸化物系誘電体薄膜用CVD原料およびメモリー用キャパシタ

(57)【要約】

【目的】 多元のものを一液状にして同時に気化させ、かつ安定に反応部へ輸送することができ、これに伴って良好な性能を有するキャパシタのチタン酸化物系またはタンタル酸化物系誘電体薄膜を再現性良く合成することを可能とする。

【構成】 Tiの有機金属化合物とBaもしくはSrを含む有機金属化合物とを、またはTaの有機金属化合物とBi、Sr、Ba、Ti、La、PbもしくはZrの少なくとも1つを含む有機金属化合物とをテトラヒドロフラン中に溶解させることにより、従来よりも30~100℃低い温度の加熱で、分解することなく原料を安定に気化し、輸送することができる。その結果、CVD法により安定したチタン酸化物系またはタンタル酸化物系誘電体薄膜が形成され、この誘電体薄膜をメモリー用キャパシタに用いる。